

BENZOTHAZOLINE COMPOUND AND METHOD FOR SYNTHESIZING THE SAME

Publication number: JP2004075648 (A)

Publication date: 2004-03-11

Inventor(s): NOMURA KIMIATSU; NAGASE HISATO +

Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD +

Classification:

- International: C07D277/82; C07D277/00; (IPC1-7): C07D277/82

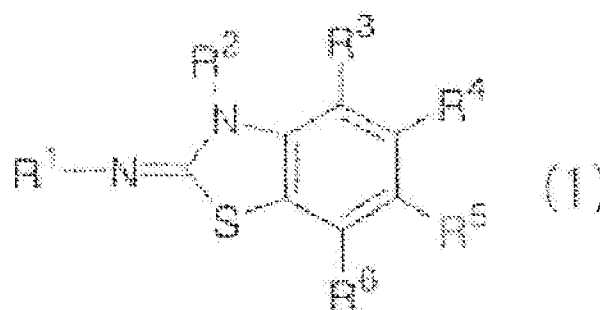
- European:

Application number: JP20020241645 20020822

Priority number(s): JP20020241645 20020822

Abstract of JP 2004075648 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new benzothiazoline compound useful as a synthetic intermediate for azo dye, bulk powder of pharmaceuticals, a synthetic intermediate for diazonium salt, etc., and a method for the synthesis of the compound. ; SOLUTION: The benzothiazoline compound is expressed by general formula (1) (R¹ is H, an alkyl or an aryl; R² is an alkyl or an aryl; R³, R⁴, R⁵ and R⁶ are each independently H or a univalent substituent; at least one of R³, R⁴, R⁵ and R⁶ is NHR⁷ and at least one is an alkoxy or an aryloxy; and R⁷ is H or an acyl). The invention further provides a method for the synthesis of the compound. ; COPYRIGHT: (C) 2004,JPO



Data supplied from the espacenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-75648

(P2004-75648A)

(43) 公開日 平成16年3月11日(2004. 3. 11)

(51) Int. Cl.⁷

C07D 277/82

F 1

C07D 277/82

テーマコード (参考)

4C033

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2002-241645 (P2002-241645)
 (22) 出願日 平成14年8月22日 (2002. 8. 22)

(71) 出願人 000005201
 富士写真フイルム株式会社
 神奈川県南足柄市中沼210番地
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100085279
 弁理士 西元 勝一
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 野村 公篤
 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写
 真フイルム株式会社内

最終頁に続く

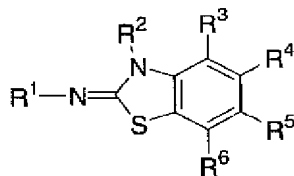
(54) 【発明の名称】 ベンゾチアゾリン化合物及びその合成方法

(57) 【要約】

【課題】アソ色素の合成中間体、医薬品原末、及びジアソニウム塩の合成中間体等として有用な、新規なベンゾチアゾリン化合物及びその合成方法を提供する

【解決手段】下記一般式(1)で表されるベンゾチアゾリン化合物及びその合成方法である。一般式(1)中、R¹は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。R²は、アルキル基又はアリール基を表す。R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。但し、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のうち少なくとも一つは-NH R⁷を表し、少なくとも一つはアルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。R⁷は、水素原子又はアシル基を表す。

【化1】



一般式(1)

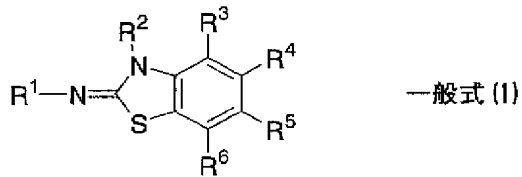
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表されるベンゾチアゾリン化合物。

【化 1】



10

(一般式(1)中、 R^1 は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 R^2 は、アルキル基又はアリール基を表す。 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。但し、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち少なくとも一つは $-NHR^7$ を表し、少なくとも一つはアルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。 R^7 は、水素原子又はアシル基を表す。)

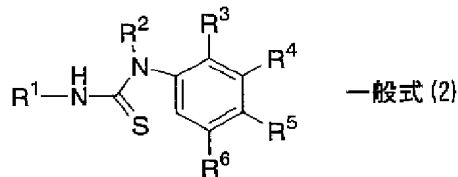
【請求項 2】

前記一般式(1)において、 R^4 がアルコキシ基又はアリールオキシ基であり、 R^5 が $-NHR^7$ である請求項1に記載のベンゾチアゾリン化合物。

【請求項 3】

下記一般式(2)で表される化合物を使用することを特徴とするベンゾチアゾリン化合物の合成方法。

【化 2】



20

(一般式(2)中、 R^1 は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 R^2 は、アルキル基又はアリール基を表す。 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。但し、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち少なくとも一つは $-NHR^7$ を表し、少なくとも一つはアルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。 R^7 は、水素原子又はアシル基を表す。)

30

【請求項 4】

前記一般式(2)において、 R^4 がアルコキシ基又はアリールオキシ基であり、 R^5 が $-NHR^7$ である請求項3に記載のベンゾチアゾリン化合物の合成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なベンゾチアゾリン化合物及びその製造方法に関し、より詳細には、アソ色素の合成中間体、医薬品原末、及びジアゾニウム塩の合成中間体等として有用な、新規なベンゾチアゾリン化合物及びその合成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

2-アミノベンゾチアゾリン化合物としては、特開平7-10854号公報(フィブリンーゲン受容体抗作用、細胞接着因子抗作用)、特表2000-505060号公報(パーキンソン病及びパーキンソン症候群治療薬)、特公平7-33376号公報(グルタメート関連性神経障害治療薬)、J. Chem. Soc. (C) (1967) 2212-

50

2220に記載されているが、アルコキシ基又はアリールオキシ基と、アミノ基又はアシルアミノ基とを同時にベンゼン環の置換基として持つ2-アミノベンゾチアゾリン化合物は知られていない。

【0003】

チオウレア化合物としては、特公平7-108374号公報（金属吸着剤）、特公平2-54821号公報（抗アテローム性動脈硬化症剤）、特公昭63-588521号公報（殺虫剤）、特開2000-281659号公報（エンドセリン変換酵素阻害剤）、特表平11-512719号公報（細菌付着防止）、特開平6-293748号公報（カリウム管活性化剤）、特開平5-221959号公報（アテローム性動脈硬化症の治療と予防）、米国特許第4405644号明細書（高脂血症治療薬）に記載されているが、チオウレア残基の窒素上に置換したベンゼン環に、アルコキシ基又はアリールオキシ基と、アミノ基又はアシルアミノ基と、を同時にベンゼン環の置換基として持ち、同じ窒素原子上に置換基を持ち、もう一つの窒素原子上に一つだけ置換基を持つ化合物は知られていない。また、特許第3058349号公報には、ジアルキルモノアリール置換チオウレアが記載されているが、ベンゾチアゾリン化合物の合成についての記述はない。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、アゾ色素の合成中間体、医薬品原末、及びジアゾニウム塩の合成中間体等として有用な、新規なベンゾチアゾリン化合物及びその合成方法を提供することを目的とする。

20

【0005】

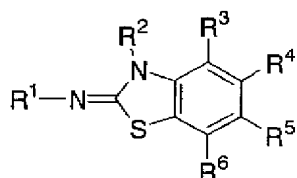
【課題を解決するための手段】

上記課題を達成するための手段は、以下の通りである。

<1> 下記一般式(1)で表されるベンゾチアゾリン化合物である。

【0006】

【化3】



一般式(1)

30

【0007】

一般式(1)中、 R^1 は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 R^2 は、アルキル基又はアリール基を表す。 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。但し、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち少なくとも一つは $-NHR^7$ を表し、少なくとも一つはアルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。 R^7 は、水素原子又はアシル基を表す。

【0008】

<2> 前記一般式(1)において、 R^4 がアルコキシ基又はアリールオキシ基であり、 R^5 が $-NHR^7$ である前記<1>に記載のベンゾチアゾリン化合物である。

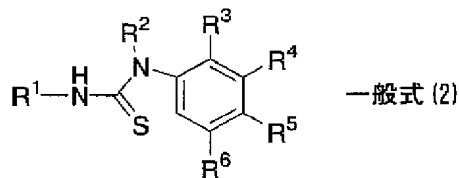
40

【0009】

<3> 下記一般式(2)で表される化合物を使用することを特徴とするベンゾチアゾリン化合物の合成方法である。

【0010】

【化4】



【0011】

上記一般式(2)中、R¹は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。R²は、アルキル基又はアリール基を表す。R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。但し、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のうち少なくとも一つは-NHR⁷を表し、少なくとも一つはアルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。R⁷は、水素原子又はアシル基を表す。

10

【0012】

<4> 前記一般式(2)において、R⁴がアルコキシ基又はアリールオキシ基であり、R⁵が-NHR⁷である前記<3>に記載のベンゾチアゾリン化合物の合成方法である。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のベンゾチアゾリン化合物及びその合成方法について、詳細に説明する。

【0014】

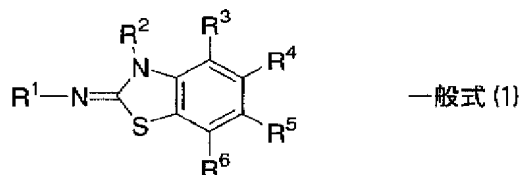
<ベンゾチアゾリン化合物>

本発明のベンゾチアゾリン化合物は、下記一般式(1)で表されることを特徴とする。

20

【0015】

【化5】



30

【0016】

一般式(1)中、R¹は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。R²は、アルキル基又はアリール基を表す。R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。但し、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のうち少なくとも一つは-NHR⁷を表し、少なくとも一つはアルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。R⁷は、水素原子又はアシル基を表す。

【0017】

前記R¹で表されるアルキル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1~30のアルキル基が好ましく、総炭素数1~20のアルキル基がさらに好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、ドデシル基、オクタデシル基、ベンジル基、(4-エトキシフェニル)メチル基、N, N-ジエチルカルバモイルメチル基、N, N-ジプロピルカルバモイルメチル基、1-(N, N-ジプロピルカルバモイル)エチル基、2-メトキシエチルオキシ基が好ましくエチル基、プロピル基、ヘキシル基、ベンジル基、N, N-ジエチルカルバモイルメチル基、N, N-ジプロピルカルバモイルメチル基、1-(N, N-ジプロピルカルバモイル)エチル基が特に好ましい。

40

【0018】

前記R¹で表されるアリール基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数6~30のアリール基が好ましく、総炭素数1~20のアリール基がさらに好ましい。

50

具体的には、フェニル基、２－メチルフェニル基、３－メチルフェニル基、４－メチルフェニル基、４－フェニルフェノキシ基、４－クロロフェニル基、２－メトキシフェニル基、３－エトキシフェニル基、４－ブトキシフェニル基、２，４－ジエトキシフェニル基、２，５－ジブトキシフェニル基、４－フェノキシフェニル基、ナフチル基、４－ジブチルカルバモイルフェニル基、４－ジブチルスルファモイルフェニル基が好ましく、フェニル基、２－メチルフェニル基、３－メチルフェニル基、４－メチルフェニル基、４－クロロフェニル基、２－メトキシフェニル基、３－エトキシフェニル基、４－ブトキシフェニル基が特に好ましい。

【００１９】

前記 R^2 は、アルキル基又はアリール基を表し、前記 R^1 で表されるアルキル基又はアリール基と同義であり、好ましい具体例も同様である。

10

【００２０】

前記 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表すが、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち少なくとも一つは $-NHR^7$ を表し、少なくとも一つはアルコキシ基又はアリールオキシ基を表すことと特徴とする。即ち、本発明のベンゾチアソリン化合物は、アルコキシ基又はアリールオキシ基と、アミノ基又はアシルアミノ基と、を同時にベンゼン環の置換基として持つことを要する。

【００２１】

上記 R^7 で表されるアシル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数 1～30 のアシル基が好ましく、総炭素数 1～20 のアシル基がさらに好ましい。該アシル基の例としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ビバロイル基、ブチロイル基、４－フェノキシブチロイル基、ペンゾイル基、（４－エトキシフェニル）カルボニル基、（２－ブトキシフェニル）カルボニル基、（４－クロロフェニル）カルボニル基が好ましく、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ビバロイル基、ペンゾイル基、（４－クロロフェニル）カルボニル基が特に好ましい。

20

【００２２】

前記 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 で表される一価の置換基としては、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基が好ましく、さらにハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、又は $-NHR^7$ であることがより好ましいが、上述のごとく、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち少なくとも一つは $-NHR^7$ を表し、少なくとも一つはアルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。

30

【００２３】

なお、一般式（１）においては、 R^4 がアルコキシ基又はアリールオキシ基であり、 R^5 が $-NHR^7$ であることがさらに好ましい。

【００２４】

前記 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 で表されるアルキル基又はアリール基としては、前記 R^1 で表されるアルキル基又はアリール基と同義であり、好ましい具体例も同様である。

40

【００２５】

前記 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は沃素原子が好ましく、フッ素原子、塩素原子がさらに好ましい。

【００２６】

前記 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 で表されるアルコキシ基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数 1～30 のアルコキシ基が好ましく、総炭素数 1～20 のアルコキシ基がさらに好ましい。具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、２－エチルヘキシルオキシ基、３，５，５－トリメチルヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、２－フェノキシエトキシ基、２－（３，５－ジブチルフェノキシ）エトキシ基、ジブチルカルバモイルメトキ

50

シ基、ヘキサデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、プロトキシ基、ヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、2-フェノキシエトキシ基、ジブチルカルバモイルメトキシ基がさらに好ましい。

【0027】

前記R³、R⁴、R⁵及びR⁶で表されるアリールオキシ基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数6〜30のアリールオキシ基が好ましく、総炭素数6〜20のアリールオキシ基がさらに好ましい。具体的には、例えば、フェノキシ基、トリルオキシ基、4-クロロフェニルオキシ基、4-アセトアミドフェニルオキシ基、2-プロトキシフェニルオキシ基、2-ベンゾイルアミノフェニルオキシ基、2, 5-ジメトキシ-4-ニトロフェニルオキシ基、3-オクチルオキシフェニルオキシ基が好ましく、フェノキシ基、トリルオキシ基、4-クロロフェニルオキシ基、4-アセトアミドフェニルオキシ基、2-プロトキシフェニルオキシ基、2, 5-ジメトキシ-4-ニトロフェニルオキシ基がさらに好ましい。

【0028】

前記R³、R⁴、R⁵及びR⁶で表されるアルキルチオ基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1〜30のアルキルチオ基が好ましく、総炭素数1〜20のアルキルチオ基がさらに好ましい。具体的には、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基、2-フェノキシエチルチオ基、2-(3, 5-ジ-7-ブチルフェノキシ)エチルチオ基、ジブチルカルバモイルメチルチオ基、ヘキサデシルチオ基、オクタデシルチオ基が好ましく、メチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルチオ基、2-フェノキシエチルチオ基、ジブチルカルバモイルメチルチオ基がさらに好ましい。

【0029】

前記R³、R⁴、R⁵及びR⁶で表されるアリールチオ基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数6〜30のアリールチオ基が好ましく、総炭素数6〜20のアリールチオ基がさらに好ましい。具体的には、例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基、4-クロロフェニルチオ基、4-アセトアミドフェニルチオ基、2-プロトキシフェニルチオ基、2-ベンゾイルアミノフェニルチオ基、2, 5-ジメトキシ-4-ニトロフェニルチオ基、3-オクチルオキシフェニルチオ基が好ましく、フェニルチオ基、トリルチオ基、4-クロロフェニルチオ基、4-アセトアミドフェニルチオ基、2-プロトキシフェニルチオ基、2, 5-ジメトキシ-4-ニトロフェニルチオ基がさらに好ましい。

【0030】

前記R³、R⁴、R⁵及びR⁶で表されるアシルアミノ基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1〜30のアシルアミノ基が好ましく、総炭素数1〜20のアシルアミノ基がさらに好ましい。具体的には、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ブチリルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、トルオイルアミノ基、フェノシキアセチル基、(4-メトキシフェノキシ)アセチル基、2', 4'-ジ-クロロベンゾイルアミノ基、2', 4'-ジ-7-アミルベンゾイルアミノ基、アセチルメチルアミノ基、ベンゾイルメチルアミノ基、アセチルベンジルアミノ基が好ましく、アセチルアミノ基、ブチリルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、トルオイルアミノ基、フェノシキアセチル基、2', 4'-ジ-7-アミルベンゾイルアミノ基、アセチルメチルアミノ基、ベンゾイルメチルアミノ基、アセチルベンジルアミノ基がさらに好ましい。

【0031】

前記R³、R⁴、R⁵及びR⁶で表されるアルコキシカルボニル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数2〜30のアルコキシカルボニル基が好ましく、総炭素数2〜20のアルコキシカルボニル基がさらに好ましい。具体的には、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロトキシカルボニル基、フェノキシカルボニ

10

20

30

40

50

ル基、(2-エチルヘキシル)オキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、(4-メトキシフェニル)オキシカルボニル基が好ましく、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基が特に好ましい。

【0032】

前記 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 で表されるカルバモイル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1~30のカルバモイル基が好ましく、総炭素数1~20のカルバモイル基がさらに好ましい。具体的には、例えば、カルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N-ブチルカルバモイル基、N、N-ジメチルカルバモイル基、N、N-ジエチルカルバモイル基、N、N-ジプロピルカルバモイル基、N、N-ジヘキシルカルバモイル基、N、N-ジフェニルカルバモイル基、N-メチル-N-フェニルカルバモイル基、N-エチル-N-フェニルカルバモイル基、N-メチル-N-トリルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基、N、N-ビス(2-メトキシエチル)カルバモイル基が好ましく、N、N-ジエチルカルバモイル基、N、N-ジプロピルカルバモイル基、N-メチル-N-フェニルカルバモイル基が特に好ましい。

10

【0033】

前記 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 で表されるアルキルスルホニル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1~30のアルキルスルホニル基が好ましく、総炭素数1~20のアルキルスルホニル基がさらに好ましい。具体的には、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ヘキシルスルホニル基、ペンシルスルホニル基が好ましく、メチルスルホニル基、ペンシルスルホニル基が特に好ましい。

20

【0034】

前記 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 で表されるアリールスルホニル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1~30のアリールスルホニル基が好ましく、総炭素数1~20のアリールスルホニル基がさらに好ましい。具体的には、例えば、フェニルスルホニル基、4-メチルフェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、4-メトキシスルホニル基、4-クロロフェニルスルホニル基が好ましく、メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、4-メチルフェニルスルホニル基が特に好ましい。

【0035】

前記 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 で表されるスルファモイル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1~30のスルファモイル基が好ましく、総炭素数1~20のスルファモイル基がさらに好ましい。具体的には、例えば、スルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基、N、N-ジメチルスルファモイル基、N、N-ジエチルスルファモイル基、N、N-ジプロピルスルファモイル基、N、N-ジヘキシルスルファモイル基、N、N-ジフェニルスルファモイル基、N-メチル-N-フェニルスルファモイル基、N-エチル-N-フェニルスルファモイル基、N-メチル-N-トリルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基、N、N-ビス(2-メトキシエチル)スルホニル基が好ましく、スルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基、N、N-ジプロピルスルファモイル基、N、N-ジフェニルスルファモイル基、N-メチル-N-フェニルスルファモイル基が特に好ましい。

30

40

【0036】

なお、一般式(1)における R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 の少なくとも一つが、アミノ基(即ち、 $-NHR^7$ であって R^7 がHの場合)である場合には、酸と塩を形成していてもよい。好ましい酸としては、塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸が挙げられる。

【0037】

本発明の一般式(1)で表されるベンゾチアゾリン化合物は、後述する本発明のベンゾチアゾリン化合物の合成方法により得ることができる。

【0038】

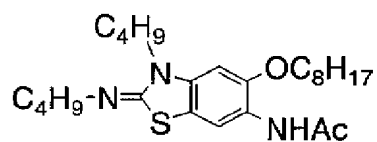
以下に、本発明の一般式(1)で表される化合物の具体例(例示化合物A-1~A-26

50

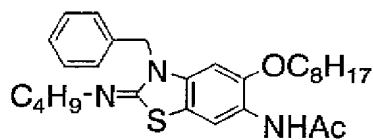
）を示すが、本発明のベンゾチアゾリン化合物は、これらに限定されるものではない。

【 0 0 3 9 】

【 化 6 】

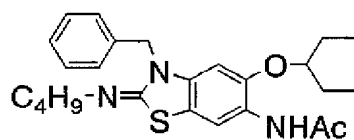


A-1

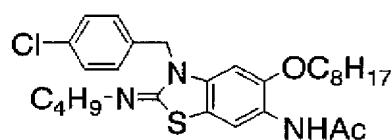


A-2

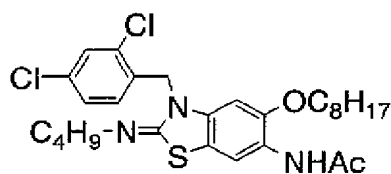
10



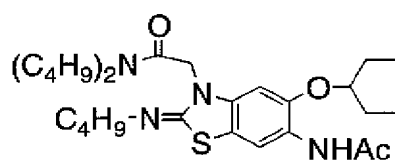
A-3



A-4

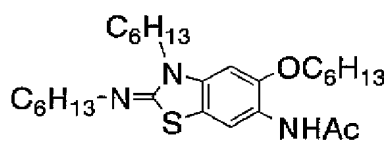


A-5

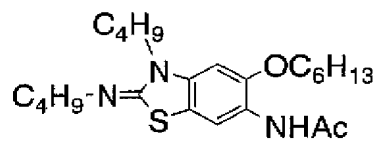


A-6

20

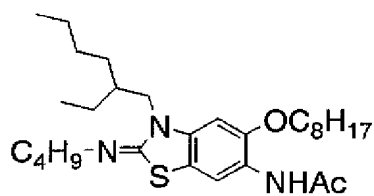


A-7

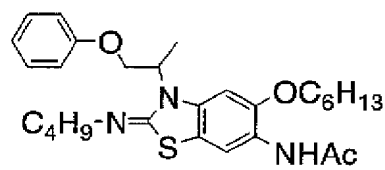


A-8

30



A-9

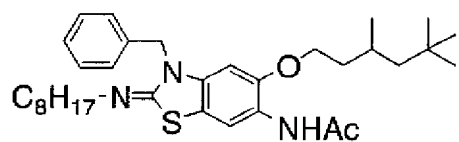


A-10

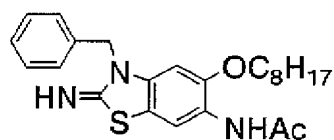
40

【 0 0 4 0 】

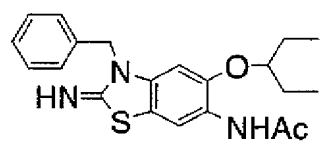
【 化 7 】



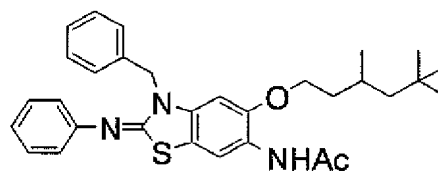
A-11



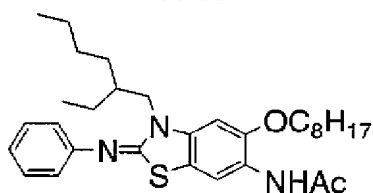
A-12



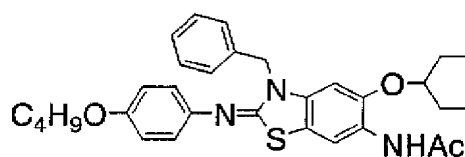
A-13



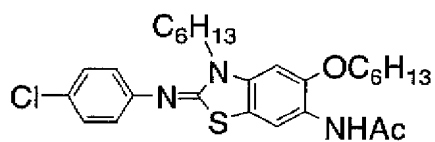
A-14



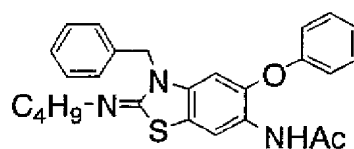
A-15



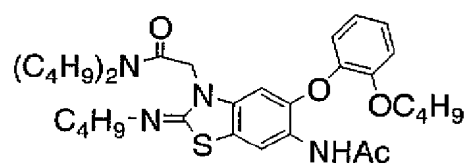
A-16



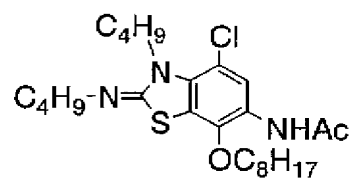
A-17



A-18



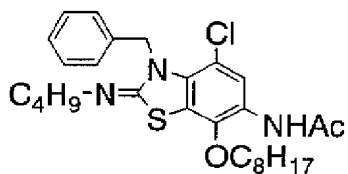
A-19



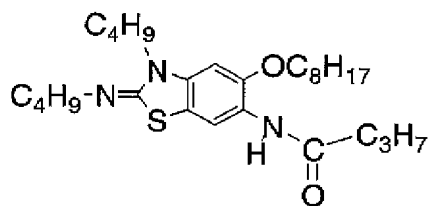
A-20

【 0 0 4 1 】

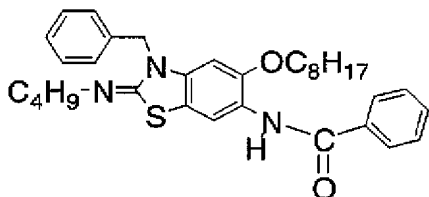
【 化 8 】



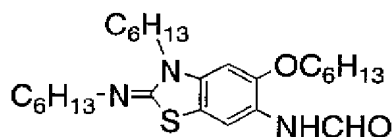
A-21



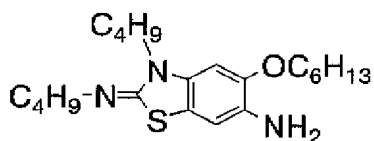
A-22



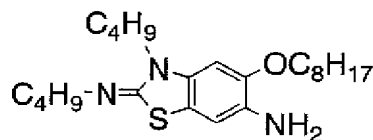
A-23



A-24



A-25



A-26

【 0 0 4 2 】

本発明のベンゾチアゾリン化合物は、アゾ色素の合成中間体、医薬品原末、及びジアゾニウム塩の合成中間体等として特に有用である。

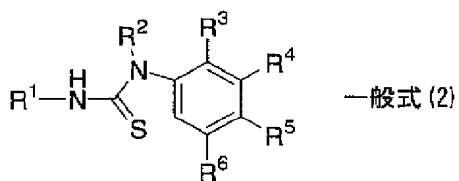
【 0 0 4 3 】

<ベンゾチアゾリン化合物の合成方法>

本発明のベンゾチアゾリン化合物の合成方法は、下記一般式(2)で表される化合物を使用することを特徴とする。当該合成方法を使用することにより、上述した本発明のベンゾチアゾリン化合物を得ることができる。

【 0 0 4 4 】

【 化 9 】



一般式(2)

【 0 0 4 5 】

一般式(2)中、R¹は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。R²は、アルキ

10

20

30

40

50

ル基又はアリール基を表す。 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。但し、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 のうち少なくとも一つは $-NH$ R^7 を表し、少なくとも一つはアルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。 R^7 は、水素原子又はアシル基を表す。

【0046】

一般式(2)における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、前記一般式(1)における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 と同義であり、好ましい具体例も同様である。

一般式(2)においては R^4 がアルコキシ基又はアリールオキシ基であり、 R^5 が $-NH$ R^7 であるものがさらに好ましい。 R^7 の定義及びその好ましい例は、一般式(1)における R^7 と同様である。

10

【0047】

本発明のベンゾチアゾリン化合物の合成方法においては、以下の条件が使用できる。

合成反応は酸化反応である。酸化剤としては、塩素、臭素、ヨウ素、塩化スルホニル、又は塩化スルフリルが好ましく、取り扱い、収率の点からは、臭素が最も好ましい。

酸化剤の使用量は、一般式(2)で表される化合物に対し、モル比で90%~130%が好ましく、100%~110%が特に好ましい。酸化剤量が少ないと原料が残留し、多いと副反応物が増えることがある。

【0048】

反応に使用する溶媒としては、酸化剤と反応しないものであればよく、酢酸、フロピオン酸、アセトニトリル、クロロホルム、塩化メチレン、酢酸エチル、クロロベンゼンが好ましい。特に、酢酸、クロロホルム、塩化メチレンが、収率の点から好ましい。これらの溶媒の混合溶媒も使用できる。溶媒の使用量は、原料が溶解する程度でよいが、高濃度であると高粘度し攪効率が下がり、低濃度では容積効率が低下するため、使用する一般式(2)で表される化合物の質量に対し、100%~2000%の範囲が好ましい。200%~500%であればさらに好ましい。

20

【0049】

反応温度は、 -10°C ~ 120°C の範囲で選べばよい。一般的に高温ほど早く反応は完結するが、本合成方法は室温以下でも速やかに反応するため、収率の点から、 -5°C ~ 35°C 範囲で行うことが好ましい。また、酢酸を溶媒に使用する場合には、酢酸の結晶化を防ぐために 10°C 以上で行うことが好ましい。

30

【0050】

一般式(2)で表される化合物の合成は、「Organic Functional Group Preparations Volume II」(Stanley R. Sandler, Wolf Karo 著(1971) Academic Press, Inc.)、「新実験化学講座14 有機化合物の合成と反応III」((1976)丸善株式会社)、J. Chem. Soc. (C) (1967) 2212-2220等による公知の方法で合成できる。

【0051】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

40

【0052】

〔実施例1〕

(例示化合物A-1の合成)

下記式で示される化合物1-a 1.35.5gを600mLの酢酸に溶解し、室温下で酢酸50mLに Br_2 48.0gを加えた溶液を1時間かけてゆっくり滴下した後、室温下でさらに1時間攪した。反応液に水1.2Lを加えて晶析し、析出した固体を集した。これを水600mLに分散し水酸化ナトリウム水溶液で中和後集し、水で洗浄した。乾燥後、例示化合物A-1を1.34g得た。

50

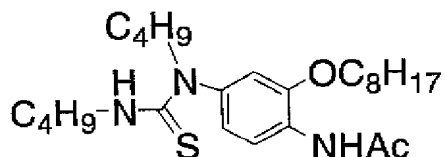
【0053】

得られた例示化合物 A-1 を $^1\text{H-NMR}$ により同定した。データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.36 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 6.39 (s, 1H), 4.07 (t, 2H), 3.88 (t, 2H), 3.18 (t, 2H), 2.17 (s, 3H), 1.85 (m, 2H), 1.59-1.72 (m, 4H), 1.28-1.48 (m, 14H), 0.85-1.00 (m, 9H)

【0054】

【化10】



化合物 1-a

10

【0055】

〔実施例 2〕

(例示化合物 A-3 の合成)

下記式で示される化合物 2-a 350.4g を 1.5 L の酢酸に溶解し、室温下で酢酸 100 mL に Br_2 127.8g を加えた溶液を 45 分かけてゆっくり滴下した後、室温下でさらに 1 時間攪拌した。反応液に水 3 L を加えて晶析し、析出した固体を集めた。これをメタノール 1 L に溶解し水酸化ナトリウム水溶液で中和後、水 1 L を加えて晶析した。固体を集め、水で洗浄した。乾燥後、例示化合物 A-3 を 343.7g 得た。

20

【0056】

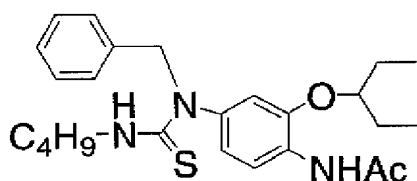
得られた例示化合物 A-3 を $^1\text{H-NMR}$ により同定した。データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.38 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.20-7.36 (m, 5H), 6.21 (s, 1H), 5.16 (s, 2H), 3.85 (m, 1H), 3.21 (t, 2H), 2.17 (s, 3H), 1.50-1.71 (m, 6H), 1.43 (m, 2H), 0.94 (t, 3H), 0.85 (t, 6H)

30

【0057】

【化11】



化合物 2-a

40

【0058】

〔実施例 3〕

(例示化合物 A-4 の合成)

下記式で示される化合物 3-a 12.2g を 50 mL の酢酸に溶解し、室温下で酢酸 5 mL に Br_2 3.8g を加えた溶液を 15 分かけてゆっくり滴下した後、室温下でさらに 1 時間攪拌した。反応液に水 200 mL を加え、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を濃縮し、例示化合物 A-4 を 12.0g 得た。

50

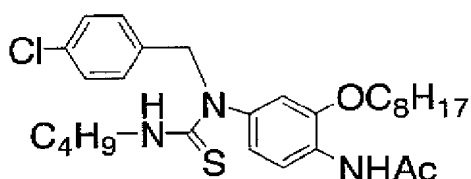
【0059】

得られた例示化合物 A-4 を $^1\text{H-NMR}$ により同定した。データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.40 (s, 1H), 7.59 (s, 1H), 7.27 (d, 2H), 7.20 (d, 2H), 6.28 (s, 1H), 5.15 (s, 2H), 3.86 (t, 2H), 3.22 (t, 2H), 2.17 (s, 3H), 1.72 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 1.23-1.41 (m, 12H), 0.84-0.93 (m, 6H)

【0060】

【化12】



化合物 3-a

10

【0061】

〔実施例4〕

(例示化合物 A-9 の合成)

下記式で示される化合物 4-a 8.6g を 35 mL の酢酸に溶解し、室温下で酢酸 3 mL に Br_2 2.7g を加えた溶液を 15 分かけてゆっくり滴下した後、室温下でさらに 1 時間攪拌した。反応液に水 200 mL を加え、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を濃縮し、例示化合物 A-9 を 7.8g 得た。

【0062】

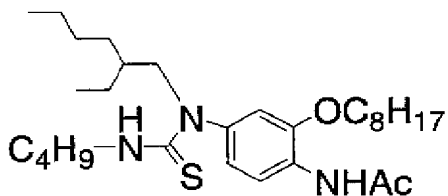
得られた例示化合物 A-9 を $^1\text{H-NMR}$ により同定した。データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.36 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 6.40 (s, 1H), 4.03 (t, 2H), 3.79 (d, 2H), 3.17 (t, 2H), 2.18 (s, 3H), 1.78-1.94 (m, 3H), 1.60 (m, 2H), 1.23-1.50 (m, 22H), 0.84-0.96 (m, 12H)

30

【0063】

【化13】



化合物 4-a

40

【0064】

〔実施例5〕

(例示化合物 A-13 の合成)

下記式で示される化合物 5-a 51.0g とチオシアン酸アンモニウム 11.9g を 150 mL の酢酸に加え、室温下で酢酸 10 mL に Br_2 25.0g を加えた溶液を 45 分かけてゆっくり滴下した後、室温下でさらに 1 時間攪拌した。反応液に水 500 mL を加

50

えて晶析し、析出した固体を集めた。乾燥後、例示化合物 A-13 を 30.8 g 得た。

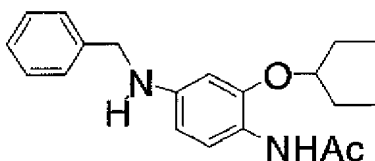
【0065】

得られた例示化合物 A-13 を $^1\text{H-NMR}$ により同定した。データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{dmso}-d_6$) δ : 9.01 (s, 1H), 8.40 (s, 1H), 7.28-7.43 (m, 5H), 7.14 (s, 1H), 5.57 (s, 2H), 4.28 (m, 1H), 3.36 (br, 1H), 2.09 (s, 3H), 1.56 (m, 4H), 0.85 (t, 6H)

【0066】

【化14】



化合物 5-a

【0067】

〔実施例6〕

(例示化合物 A-16 の合成)

下記式で示される化合物 6-a 8.8 g を 30 mL の酢酸に溶解し、室温下で酢酸 3 mL に Br_2 2.7 g を加えた溶液を 15 分かけてゆっくり滴下した後、室温下でさらに 0.5 時間攪拌した。反応液に水 200 mL を加え、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を濃縮し、例示化合物 A-16 を 8.6 g 得た。

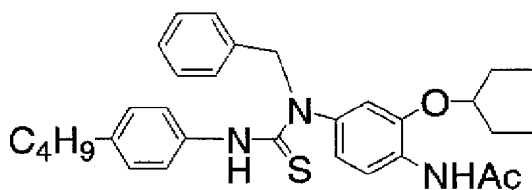
【0068】

得られた例示化合物 A-16 を $^1\text{H-NMR}$ により同定した。データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.37 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.24-7.37 (m, 5H), 7.20 (d, 2H), 6.91 (d, 2H), 6.34 (s, 1H), 5.30 (s, 2H), 3.96 (t, 2H), 3.92 (m, 1H), 2.13 (s, 3H), 1.78 (m, 2H), 1.56 (m, 4H), 1.50 (m, 2H), 0.99 (t, 3H), 0.84 (t, 6H)

【0069】

【化15】



化合物 6-a

【0070】

【発明の効果】

本発明によれば、アゾ色素の合成中間体、医薬品原末、及びジアゾニウム塩の合成中間体等として有用な、新規なベンゾチアゾリン化合物及びその合成方法を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 長瀬 久人

静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 4C033 AE05 AE13 AE15 AE16 AE17 AE19